UEBER DAS

AETHERISCHE OEL DER PAPPELKNOSPEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON ERNST KATZ AUS BASEL

BASEL
BUCHDRUCKEREI K. J. WYSS
1899

Ueber das

aetherische Oel

der Pappelknospen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

Ernst Katz
aus Basel.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

BASEL.
Buchdruckerei K. J. Wyss.
1899.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Piccard, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das rege Interesse, mit welchem er den Fortgang derselben verfolgte, sowie Herrn Privatdocenten Dr. F. Fichter für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung der Arbeit stets in reichlichem Masse erteilte, meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Jahre 1864 untersuchte J. Piccard die Pappelknospen und fand in denselben mehrere höchst interessante Stoffe (Schweiz. polyt. Zeitschrift v. Bolley, 9. Band 1864, pag. 137). Vor allem isolierte er einen gelben Farbstoff, das **Chrysin.** In einer Reihe weiterer Untersuchungen war es ihm gelungen, dessen Zusammensetzung zu bestimmen (Ber. 6, 884), Derivate desselben darzustellen (Ber. 6, S. 884; Ber. 10, S. 176), und die Spaltung desselben in Benzoësäure, Essigsäure, Phloroglucin und Acetophenon auszuführen (Ber. 7, S. 888).

Eine Bestimmung der Konstitution des Chrysins war beim damaligen Stande des chemischen Wissens kaum möglich. Erst die bahnbrechenden Arbeiten Graebe's über das Xanthon, diejenigen von Kostanecki's über die gelben natürlichen Farbstoffe der Oxyxanthon- und Oxyflavonreihe verbreiteten Licht über die Natur dieser Körperklasse, und in der That konnte von Kostanecki im Jahre 1893 auf Grund der mustergiltigen Versuche Piccard's die Konstitutionsformel des Chrysins fast ohne weitere Versuche aufstellen (Ber. 26, S. 2902).

Ausser dem Chrysin hatte Piccard in den Pappelknospen noch einen zweiten gelben Farbstoff, das **Tectochrysin,** einen Monomethylaether des Chrysins, aufgefunden. Ferner konnte er Populin und Salicin isolieren, und endlich noch ein aetherisches Oel, das sich mit Wasserdämpfen abdestillieren liess (Ber. 6, S. 890). Aus einem Kilogramm frischer Pappelknospen konnten 5 bis 6 ccm. Oel gewonnen werden. Eine Elementaranalyse desselben ergab Werte, die auf C_5H_8 resp. $(C_5H_8)_n$ stimmten.

Es wurde damals von Hagenbuch eine Dampfdichtebestimmung nach der Dumas'schen Methode ausgeführt. Die ermittelte Dampfdichte war 8,94 (auf Luft bezogen), was Piccard veranlasste, das Oel als Diterpen anzusprechen; Terpentinöl hat die Dampfdichte 4,69.

Eine chemische Untersuchung dieses Oeles wäre damals, wo die Chemie der Terpene noch völlig unentwickelt war, unmöglich gewesen. Nachdem es aber genialen Forschern wie Wallach und Baeyer, um nur die grössten zu nennen, nach langen und mühevollen Arbeiten gelungen war, in dieses bis dahin so verworrene Gebiet Klarheit zu bringen, nachdem besonders Wallach die Methodik der Terpenchemie so ausgearbeitet hatte, dass mit Hilfe derselben die einzelnen Terpene genau charakterisiert werden konnten, durfte auch daran gegangen werden, das aetherische Oel der Pappelknospen zu bearbeiten.

Es standen zu diesem Zwecke 500 gr. dieses Oeles zur Verfügung, das die Firma Schimmel & Co. aus Pappelknospen destilliert hatte. Der Name dieser Firma bürgt für die Reinheit und Zuverlässigkeit des Präparates.

Das Pappelknospenoel.

Das Pappelöl war hellgelb, klar und von neutraler Reaktion. 100 gr. des Oeles wurden bei gewöhnlichem Druck fünf mal durchfractioniert. Unter 250° giengen nur einige Tropfen über. Die Hauptmenge des Destillates befand sich nach der letzten Fractionierung in den Fractionen, die zwischen 263° und 269° übergiengen. Um das Verhalten des Oeles beim Fractionieren zu zeigen, sollen hier zwei Fractionstabellen beigefügt werden.

			Erste Fractionierung	Letzte Fractionierung
Fraction	I	bis 250°	0,5 gr.	1,2 gr.
»	II	250— 60°	1,4 »	4,4 »
»	III	260— 63°	3,0 »	8,4 »
»	IV	263— 66°	10,9 »	21,3 »
»	V	266— 69°	31,1 »	19,6 »
»	VI	269— 72°	19,6 »	8,5 »
»	VII	272— 76°	12,9 »	4,3 »
»	VIII	276— 86°	5,3 »	1,0 »
»	IX	286— 95°	2,8 »	— »
»	X	295—305°	2,3 »	— »

Alle Fractionen waren gelblich, und der Geruch des Destillates war entschieden weniger angenehm als der des rohen Oeles. Es war also sichtlich infolge der hohen Siedetemperatur eine schwache Zersetzung und Oxydation eingetreten. Daher wurde vorgezogen, für den Rest des Oeles die Vacuumdestillation anzuwenden.

Das Pappelöl wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und zu je 100 gr. im Paraffinbad bei einem Druck

von 13 mm. fractioniert. Um das Sieden regelmässiger zu gestalten und die Berührung der heissen Dämpfe mit Luft zu verhindern, wurde vermittelst eines Kapillarrohres ein schwacher Strom von Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit geleitet.

Fractionstabelle.

I.	Fraction	bis 127 °	ca. 2 gr.
II.	»	127—30 °	» 7 »
III.	»	130—32 °	» 15 »
IV.	»	132—34 °	» 26 »
V.	»	134—37 °	» 20 »
VI.	»	137—44 °	» 12 »
VII.	»	144—58 °	» 5 »
VIII.	»	158—72 °	» 3 »

Der Rückstand wurde bei verstärktem Kohlensäurestrom unter demselben Druck weiter destilliert. Bei 170 °—200 ° gieng eine gelbliche Masse von butterartiger Konsistenz über, aus der beim Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol ein fester Körper in farblosen, silberglänzenden Blättchen sich ausschied. Aus dem dunkeln, theerartigen Rückstand der Destillation liess sich weder durch Auskochen mit Alkohol noch durch Auflösen in Aether und Fällen mit Alkohol eine feste Substanz gewinnen.

Das specifische Gewicht betrug

beim rohen Pappelöl $d\,{}^{15}/_{4}{}^{0} = 0{,}9058$,
» frisch destillierten $d\,{}^{15}/_{4}{}^{0} = 0{,}8926$.

Die Drehung der Polarisationsebene wurde mittelst des Wild'schen Polaristrobometers bestimmt. Das rohe Oel hat das optische Drehungsvermögen $\alpha_D = + 8^0\ 50'$, das rectificierte $\alpha_D = + 10^0\ 48'$ bei der Rohrlänge von 200 mm. und bei 22 ° C. Die Thatsache, dass das rectificierte Oel die Ebene des polarisierten Lichts stärker dreht als das rohe, lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass eine linksdrehende Verunreinigung durch die Rectification ausgeschaltet wurde.

Drei Elementaranalysen des Pappelöls ergaben folgende Werte:

I. 0,2701 gr. Substanz gaben 0,8672 gr. CO_2 und 0,2821 gr. H_2O

II. 0,4145 gr. Substanz gaben 1,3308 gr. CO_2 und 0,4269 gr. H_2O

III. 0,2383 gr. Substanz gaben 0,7685 gr. CO_2 und 0,2540 gr. H_2O

	I.	II.	III.	Berechnet für $(C_5H_8)_n$
C	87,56 %	87,56 %	87,95 %	88,24 %
H	11,61 %	11,44 %	11,84 %	11,76 %
	99,17 %	99,00 %	99,79 %	100,00 %

Das Ergebnis der fractionierten Destillation war also folgendes:

Das Pappelöl enthält im Wesentlichen

I. Ein Terpen, Siedepunkt 263—69° bei 740 mm.
» 132—37° bei 13 mm.

II. Einen festen Körper, in kleiner Menge, über welchen weiter unten berichtet werden soll.

Andere Körper konnten daraus nicht isoliert werden. Immerhin möge hier erwähnt werden, dass der äusserst angenehme Geruch des Pappelöls hauptsächlich den niedrigsten Fractionen zukommt, und vielleicht gar nicht von dem Terpen herrührt.

Bestimmung der Dampfdichte.

Wie schon oben bemerkt, hatte Piccard das Terpen der Pappelknospen auf Grund einer Dumas'schen Dampfdichtebestimmung als Diterpen angesprochen. Unsere Kenntnis der Diterpene ist bis jetzt noch gering. Dennoch kann man aus den vorhandenen Angaben ersehen, dass der Siedepunkt der Diterpene meist über 300° liegt, während den Sesquiterpenen die Siedepunkte um 250° und 260° herum zukommen. Es lag also die Vermutung nahe, dass das Terpen der Pappelknospen ein Sesquiterpen sei, und dass die nach der Dumas'schen Methode bestimmte Dampfdichte ein zu hohes Resultat ergeben hatte, vermutlich wegen einer zum Teil eingetretenen Oxydation oder einer Polymerisation des Oeles. Dadurch musste ein Rückstand im Kolben verbleiben, und also die Wägung ein zu hohes Resultat ergeben. Aus diesen Gründen wurde vor Allem die Dampfdichte des Pappelknospenterpens von neuem bestimmt.

Die Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Victor Meyer mit Diphenylamin als Heizflüssigkeit ergab Zahlen, die über der Dampfdichte der Diterpene lagen. Offenbar hat hier die in der «Birne» befindliche Luft auf das Terpen oxydierend eingewirkt; vielleicht ist auch bei der hohen Temperatur teilweise Polymerisation eingetreten. Nun war schon bei der fractionierten Destillation beobachtet worden, dass des Arbeiten im Vacuum allein zu farblosen Destillaten geführt hatte. Es wurde daher auch hier zu Methoden gegriffen, die das Arbeiten im Vacuum erlaubten. Die Methode von A. W. von Hofmann wurde versucht; allein auch sie hatte Unzuträglichkeiten und lieferte keine übereinstimmenden Resultate. Einzig die sinnreiche Kombination

des V. Meyer'schen Apparates und des Lunge'schen Gasvolumeters, welche von G. Lunge und O. Neuberg eingehend beschrieben worden ist (Ber. 24, S. 729), gab übereinstimmende Zahlen.

I. 0,0399 gr. Substanz ergaben ein Dampfvolum, das, auf 0° und 760 mm. Druck reduciert, 5,7 mg. Luft entspricht
II. 0,0362 gr. dto. 5,2 » » »
III. 0,0349 gr. dto. 4,8 » » »

Hieraus ergaben sich die Dampfdichten:

I	II	III	Für $C_{15}H_{24}$ berechnet
7,00	6,95	7,25	7,05

auf Luft bezogen.

Die Bestimmungen wurden bei einem Druck von 20 mm. ausgeführt. Zur Kontrolle wurde die Dampfdichte des Naphtalins bestimmt, und zwar bei demselben Druck von 20 mm. aber mit Anwendung von Anilin als Heizflüssigkeit. Die Bestimmung ergab den Wert 4,29 auf Luft bezogen; der theoretische Wert ist 4,43.

Durch diese Versuche ist somit festgestellt, dass **das Terpen der Pappelknospen die Molekulargrösse der Sesquiterpene besitzt.**

Derivate des Sesquiterpens aus Pappelknospen.

Sind die Bindungsverhältnisse in den Sesquiterpenen denen in den Terpenen ähnlich, so müssen sich auch ähnliche Umwandlungen an ihnen bewerkstelligen lassen. Dieser von Wallach ausgesprochene Satz (Ann. 271,285) weist auf den Weg hin, der bei der Untersuchung eines Sesquiterpens begangen werden muss. Von den Derivaten der Sesquiterpene sind aber zu ihrer Charakterisierung die wichtigsten ihre Additionsprodukte. Wie alle Terpene, so enthalten nämlich auch die Sesquiterpene sog. Aethylenbindungen, deren Vorhandensein sie befähigt, Additionsprodukte zu liefern.

Für derartige Reaktionen kommen hauptsächlich in Betracht die Halogene, die Halogenwasserstoffe, und einige Verbindungen des Stickstoffs, das Nitrosylchlorid, die salpetrige Säure, die Untersalpetersäure, und endlich das Wasser. Im folgenden mögen die in dieser Richtung mit dem Sesquiterpen aus Pappelknospen angestellten Versuche beschrieben werden.

Bromadditionsprodukt.

Zu 5 gr. Pappelterpen, die in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Eis gut gekühlt waren, wurde eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff von bekanntem Gehalt langsam zugetropft. Das eintropfende Brom entfärbte sich so lange, bis auf ein Molekül Sesquiterpen 3,6—4 Atome Brom zugegeben waren. Genauer konnte das Ende der Bromaddition nicht beobachtet werden, da gegen Schluss der Reaktion eine nicht vom gelösten, unverbrauchten Brom herrührende Färbung der Lösung eintrat. Der Schwefelkohlenstoff wurde durch Durchsaugen eines Luftstromes unter gelindem Erwärmen entfernt, und der Rückstand in einer Schale im Vacuum über Schwefelsäure und Kali stehen gelassen. Es blieb ein dickes Oel zurück, das selbst durch Kältemischung, bei —20°, nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Der gleiche Versuch wurde in Chloroformlösung wiederholt, aber mit demselben negativen Erfolg.

Als einziges Resultat dieser Versuche erscheint die Thatsache, dass das Sesquiterpen ziemlich genau vier Atome Brom entfärbt. Man darf hieraus den Schluss ziehen, dass in dem Sesquiterpen zwei Aethylenbindungen vorhanden sind.

Chlorwasserstoffadditionsprodukt.

In 5 Gramm Pappelöl, die in Eisessig gelöst und durch Eis gekühlt waren, wurde trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es schied sich bald eine ölige Schicht ab. Nach der Sättigung mit Salzsäure wurde das die Mischung enthaltende Gefäss zwölf Stunden lang geschüttelt, da angenommen werden musste, dass die abgeschiedene Oelschicht noch nicht das Salzsäureadditionsprodukt, sondern einfach das in Eisessig-Salzsäure unlösliche Terpen war. Das Gemisch wurde hierauf im Vacuum über Kalihydrat und Schwefelsäure stehen gelassen. Es hinterblieb ein hellbraunes, dickes Oel, aus welchem sich weder bei mehrstündigem Stehen in einer Kältemischung noch beim monatelangen Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum ein krystallisirter Anteil ausscheiden wollte.

Bromwasserstoffadditionsprodukt.

Es wurde versucht, bei gleicher Versuchsanordnung wie bei der Salzsäureaddition das Bromwasserstoffadditionsprodukt zu erhalten, doch gelang es auch hier nicht, zu einem krystallisierenden Produkt zu gelangen.

Nitrosochlorid.

Das wichtigste Hilfsmittel zu Charakteristik der Terpene ist die Darstellung der Nitrosochloride und ihrer Derivate. Sie wurden von Tilden und von Wallach genau studiert. Tilden hat das Pinennitrosochlorid durch Einleiten von gasförmigem Nitrosylchlorid in Terpentinöl dargestellt (Journal of the chem. soc. 28 [1], 18). Wallach hat die Methode dadurch vereinfacht und verbessert, dass er auf Terpentinöl in eisessigsaurer Lösung Amyl- oder Aethylnitrit und Salzsäure einwirken liess (Ann. 245, S. 251; Ann. 253, S. 251.)

I. 20 ccm. Pappelsesquiterpen, 20 ccm. Amylnitrit und 40 ccm. Eisessig werden gemischt.

II. Gleiche Volumina roher (ca. 33 proc.) Salzsäure und Eisessig werden gemischt.

20 ccm. der Lösung I werden in einem geräumigen Becherglas durch eine Kältemischung gut gekühlt und sehr langsam unter fortwährendem Umschütteln 10 ccm. der Lösung II zugetropft. Es scheidet sich bald ein grünliches Oel aus. Man setzt nun 10 ccm. Alkohol langsam zu; hiebei erstarrt das Oel zu Breiconsistenz. Dieser Brei wird durch Absaugen mittelst der Pumpe vom flüssigen Anteil möglichst befreit und mit Wasser, dann gut mit kaltem Alkohol gewaschen. Es hinterbleibt ein feines weisses Pulver. Aus heissem Benzol kann dasselbe nur schwierig und unter Verlusten umkrystallisirt werden. In heissem Chloroform löst es sich leichter und kann aus dieser Lösung durch Eindunsten des Chloroforms, besser durch Zusatz von Methylalkohol als krystallinisches Pulver erhalten werden. In Alkohol ist es in der Hitze nur sehr wenig, in der Kälte gar nicht löslich. Bei 163—4° beginnt sich die Substanz unter Färbung zu zersetzen, bei 170° ist sie vollständig geschmolzen und ist dann schwarzbraun gefärbt.

I. 0,2000 gr. Substanz ergaben 0,4886 gr. CO_2 und 0,1608 gr. H_2O

II. 0,1954 gr. Substanz ergaben 8,8 ccm. Stickstoff bei 17° C. und 747 mm. Druck

III. 0,1802 gr. Substanz ergaben 0,0975 gr. AgCl.

	Gefunden			Für $C_{15}H_{24}NOCl$
	I	II	III	berechnet
C	66,63%	—	—	66,79%
H	8,93%	—	—	8,91%
N	—	5,06%	—	5,20%
Cl	—	—	13,35%	13,16%
O	—	—	—	5,94%
				100,00%

Die Ausbeute betrug stets nur etwa 12—13% der theoretischen. Sie wurde auch nicht besser, wenn, wie es Wallach empfiehlt, statt Amylnitrit Aethylnitrit angewendet wurde.

Die Nitrosochloride der Terpene geben bei der Behandlung mit alkalischen Mitteln zu verschiedenen Umsetzungen Anlass. So liefern sie mit einigen organischen Basen, wie Anilin, Methylamin und seinen Homologen, Piperidin und Benzylamin neue Körper basischer Natur, dadurch gebildet, dass das Chloratom des Nitrosochlorids mit dem Wasserstoffatom der Amino-, resp. Iminogruppe als Chlorwasserstoff austritt, indem gleichzeitig der Rest der Base mit dem Rest des Nitrosochlorids sich verbindet, z. B.:

$$C_{10}H_{16}{<}^{NO}_{Cl} + HNC_5H_{10} = C_{10}H_{16}{<}^{NC_5H_{10}}_{NO} + HCl.$$

Von diesen zusammengesetzten Basen zeichnen sich die vom Piperidin und vom Benzylamin abgeleiteten durch ihr Krystallisationsvermögen aus.

So stellte Wallach das Pinennitrolpiperid (Ann. 245, S. 251), das Limonennitrolpiperid (Ann. 252, S. 113), und die Nitrolbenzylamine von Pinen, Limonen, Dipenten und Ter-

pinen dar (Ann. 252, S. 121). Das Anilin nimmt hier eine Sonderstellung ein. Während es sich mit den Nitrosochloriden von Limonen und Dipenten zu gut krystallisierenden Nitrolaniliden vereinigt (Wallach, Ann. 252, S. 118), spaltet es mit Pinennitrosochlorid Nitrosylchlorid ab unter Rückbildung des ursprünglichen Pinens (Wallach, Ann. 252, S. 132), das hiebei vollständig rein und in seiner inaktiven Modification erhalten wird.

Anorganische Basen endlich, wie alkoholisches Kali oder Natriumaethylat, spalten nur Salzsäure ab unter Bildung von Nitrosoterpenen.

Ich werde in folgendem über die Einwirkung von Anilin, Piperidin, Benzylamin und Natriumaethylat auf das Nitrosochlorid des Pappelsesquiterpens berichten.

Nitrosochlorid mit Anilin.

2 gr. Nitrosochlorid wurden mit 5 gr. Anilin und 5 gr. Alkohol kurze Zeit im Wasserbad erhitzt. Es resultierte eine tiefdunkel gefärbte Lösung, aus welcher keine krystallisierende Base gewonnen werden konnte. Die Wiederholung des Versuches mit Weglassung des Alkohols und mit etwas höherem Erhitzen führte zu demselben Resultat.

Anilin scheint also auf das vorliegende Nitrosochlorid ähnlich wie auf Pinennitrosochlorid einzuwirken, m. a. W., die erwartete Base wird nicht gebildet, sondern es findet sehr wahrscheinlich Abspaltung von Nitrosylchlorid statt unter Eintritt sekundärer Reaktionen und Rückbildung des Terpens. Die Gewinnung eines inaktiven Sesquiterpens auf diesem Wege wurde nicht versucht, da es bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Nitrosochlorids aussichtslos war, so zu einer zur Untersuchung genügenden Menge Sesquiterpens zu gelangen.

Nitrolpiperidin.

2 gr. Nitrosochlorid, 5 gr. Piperidin und 5 gr. Alkohol wurden erwärmt. Es trat bald Lösung ein. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde die Lösung der Abkühlung überlassen. Es schied sich ein fester Körper in kleinen Blättchen aus; dieselben wurden gesammelt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Durch Verdunstenlassen des Alkohols wurden hübsch ausgebildete Kryställchen erhalten. Der Schmelzpunkt war 151—2°.

I. 0,1697 gr. Substanz gaben 0,4673 gr. CO_2
und 0,1669 gr. H_2O
II. 0,2043 gr. Substanz gaben 15,2 cc. Stickstoff, bei 18° C und 742 mm. Druck.

	Gefunden		Für $C_{15}H_{24}.NO.NC_5H_{10}$ berechnet
	I	II	
C	75,10 %	—	75,47 %
H	10,93 %	—	10,69 %
N	—	9,34 %	8,81 %
O	—	—	5,03 %
			100,00 %

Nitrolbenzylamin.

2 gr. Nitrosochlorid wurden mit 5 gr. Benzylamin und 5 gr. Alkohol erhitzt, bis das Nitrosochlorid sich gelöst hatte; dann wurde Wasser zugegeben. Beim Abkühlen schied sich ein fester Körper aus, der gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten feinen Nädelchen lag bei 132—3°.

0,2024 gr. Substanz ergaben 14,7 ccm. Stickstoff bei 18° und 747 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{24}.NO.NH.CH_2.C_6H_5$
N	8,21%	8,24%

Nitrosoderivat.

Tilden fand im Jahre 1875, dass Natriumalkoholat aus dem Pinennitrosochlorid glatt Salzsäure abspaltet; es entstand neben Chlornatrium ein Körper, der sich aus Alkohol umkrystallisieren liess und die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO$ besass (Jahresb. 1875, S. 391). Später wurden von Wallach die Nitrosoderivate aus Dipentennitrosochlorid (Ann. 245, S. 268) und aus Limonennitrosochlorid (Ann. 246, S. 227), ferner von Urban und Kremers das Nitrosomenthen auf dieselbe Weise dargestellt.

Wallach hatte das Nitrosopinen zu den wahren Nitrosoverbindungen gerechnet:

$$C_{10}H_{15}—N=O,$$

weil er glaubte, dass dasselbe von Säuren nicht angegriffen wird (Ber. 24, S. 1547). v. Baeyer aber wies nach, dass es durch Säuren gespaltet werden kann. Infolgedessen vertritt er die schon früher von Goldschmidt (Ber. 18, S. 2223) ausgesprochene Ansicht, dass die durch Salzsäureabspaltung aus den Nitrosochloriden entstehenden Substanzen Isonitrosoderivate resp. Oxime sind. (Ber. 28, S. 646):

$$C_{10}H_{14}=N—OH.$$

Diese Anschauung wird jetzt wohl allgemein angenommen sein. Für dieselbe spricht die Bildung der Natriumverbindung und des Methylesters aus dem Nitrosopinen, die Goldschmidt und Zürrer gelungen ist (Ber. 18, S. 2223), ferner die Beobachtung, dass wahre Nitrosokörper blaue oder grüne Färbungen aufweisen, während die Isonitrosokörper stets farblos

sind; entscheidend aber ist die stets durchführbare Spaltung dieser Substanzen in Ketone und Hydroxylamin. Das aus Limonennitrosochlorid erhaltene Nitrosolimonen $C_{10}H_{14}$=NOH z. B. liefert bei der Spaltung mit Säuren Carvon $C_{10}H_{14}O$; umgekehrt kann auch aus dem (auf anderem Wege erhaltenen) Carvon mit Hydroxylamin ein Oxim (Carvoxim) erhalten werden, das mit obigem Nitrosolimonen identisch ist. Das Nitrosopinen giebt beim Kochen mit Säuren allerdings kein Keton, sondern aus dem intermediär sich bildenden Keton entsteht sofort durch Enolumlagerung ein Phenol, das Carvacrol.

Es schien nun von Interesse, zu erfahren, ob ein Nitrosochlorid der Sesquiterpenreihe mit Alkali in gleicher Weise reagiert wie die oben erwähnten Nitrosochloride. Meines Wissens war dies noch bei keinem Sesquiterpennitrosochlorid versucht worden.

4 gr. Natrium wurden in 200 gr. neunzigprozentigen Alkohols gelöst. 5 gr. unseres Nitrosochlorids wurden mit 25 gr. obiger Lösung im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Nitrosochlorid in Reaktion getreten war. Dieses wurde daran erkannt, dass eine Probe des im Gemisch befindlichen festen Körpers nach dem Auswaschen mit etwas kaltem Alkohol in Wasser vollständig löslich war, also nur aus Chlornatrium bestand. Erst nach zehnstündigem Erhitzen war die Umsetzumg vollständig. Die Lösung wurde abgegossen und der Rückstand mit etwas Alkohol nachgewaschen; die vereinigten Flüssigkeiten wurden filtriert und unter Umrühren in Wasser gegossen, das mit Essigsäure angesäuert war. Es schied sich eine zähe, harzige, gelbliche Masse aus, die weder in einer Kältemischung, noch bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure die geringste Neigung zu krystallisieren zeigte. In allen versuchten Lösungsmitteln war sie sehr leicht löslich. Die Lösungen schieden beim Eindunsten nichts festes aus. Nach dem völligen Wegdunsten der Flüssigkeit blieb nur eine schmierige Schicht zurück.

Da die Möglichkeit vorhanden war, dass infolge des langen Kochens der gebildete Nitrosokörper verharzte, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass von 30 zu 30

Minuten nach dem Absitzenlassen der festen Teile die Flüssigkeit abgegossen und durch frische Natriumalkoholatlösung ersetzt wurde. Hiedurch wurde bewirkt, dass sich das Nitrosochlorid schon nach sechs Stunden vollständig umgesetzt hatte, was sich daraus erklärt, dass stets ein ziemlicher Ueberschuss an Alkali vorhanden war. Das erhaltene Produkt aber hatte die gleichen unerwünschten Eigenschaften wie das oben beschriebene.

Ein weiterer Versuch, der mit einer alkolischen Lösung von Kalihydrat statt mit Natron vorgenommen wurde, ergab genau dasselbe Resultat; die Umsetzung war erst nach elf Stunden fertig.

Es wurde nun versucht, das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf zu destillieren. Es gieng, allerdings sehr langsam, ein Oel über, welches teils im überdestillierten Wasser fein verteilt war, teils auf demselben schwamm. Zurück blieb eine kleine Menge einer spröden, harzartigen Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

Das Destillat wurde ausgeaethert, die aetherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurde der Aether abdestilliert und der Rest desselben im Vacuum entfernt. Es resultierte ein dickes Oel, das einen schwachen, an Pfefferminz und Campher erinnernden Geruch besass. Krystallisation zeigte sich darin weder bei $-20°$ noch bei mehrtägigem Stehen.

Das durch Uebertreiben mit Dampf erhaltene Oel wurde nun der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei einem Druck von 13 mm. gieng zwischen 125° und 140° ein kleines Quantum eines Oeles über, das im Aussehen und im Geruch dem ursprünglichen Pappelöl glich. Die Fraction, die von 185—195° übergieng, war die grösste; sie war klar, schwach gelblich gefärbt und etwas zäher als Honig. Eine Stickstoffbestimmung in dieser Fraktion ergab folgenden Wert:

0,1905 gr. Substanz gaben 10,4 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 748 mm. Druck.

	Gefunden	Für $C_{15}H_{22}NOH$ berechnet
N	5,94 %	6,01 %

Dieses Resultat berechtigt zu der Annahme, dass die vorliegende Fraktion ziemlich reines Isonitrososesquiterpen ist. In einer Kältemischung oder bei wochenlangem Stehen krystallisierte sie ebenso wenig als die vorhin besprochenen Produkte.

Aminosesquiterpen.

1 gr. des Isonitrosoderivates wurde in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler nach und nach 1 gr. Natrium zugegeben. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf abgeblasen und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Die aetherische Lösung reagierte alkalisch. Sie wurde mit festem Kalihydrat getrocknet, trockenes Salzsäuregas bis zur schwach sauren Reaction eingeleitet und dann der Aether abgedunstet. Es blieb ein schmieriger Rückstand, welcher mit Wasser eine trübe Lösung ergab. Durch Ausschütteln mit Aether konnte die Trübung entfernt werden; sie war wahrscheinlich durch nicht reduziertes Nitrosoterpen verursacht. Aus der so gereinigten Lösung des salzsauren Salzes konnte die Base durch Zufügen von Alkali in öligem Zustande abgeschieden werden. Die Bildung einer in Wasser unlöslichen, organischen Base aus dem Isonitrosoderivat durch Reduktion ist somit erwiesen. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Base die Formel $C_{15}H_{23}NH_2$ zukommt; möglich ist immerhin, dass durch Einwirkung weiteren nascierenden Wasserstoffs auf die schon gebildete Base Reduktion zu den Verbindungen $C_{15}H_{25}NH_2$ oder $C_{15}H_{27}NH_2$ erfolgt ist.

Die Base wurde nun in ihr salzsaures Salz verwandelt, und aus dessen Lösung durch Platinchlorid das Platinchlorid-Doppelsalz als gelbgraues, in Wasser unlösliches Pulver gefällt, dessen Menge gerade zu einer Platinbestimmung reichte. Diese Bestimmung ergab einen Platingehalt von 20,02 %, während der berechnete Wert für

$$PtCl_4 . 2 (C_{15}H_{23}NH_2 . HCl)$$

22,99 % beträgt.

Leider war es mir nicht möglich, das Studium des Isonitrososesquiterpens und seiner Derivate fortzusetzen, da das noch vorhandene Pappelöl für die folgenden Versuche reserviert werden musste, die Ausbeuten an allen Derivaten schlecht waren und eine weitere Beschaffung des Oeles unmöglich war.

Nitrosit.

Das Nitrosit wurde nach der von Wallach und Gildemeister (Ann. 246, S. 282) gegebenen Vorschrift zur Darstellung von Phellandrennitrosit gewonnen.

5 ccm. Pappelöl werden in 10 ccm Petrolaether gelöst, eine Lösung von 5 gr. Natriumnitrit in 8 gr. Wasser zugegeben, und das Ganze in eine Kältemischung gestellt. Dann werden sehr allmählig und unter fortwährendem Umschütteln 5 ccm. Eisessig zugetropft; die Lösung wird blau oder blaugrün. Am nächsten Tage haben sich in der obern, petrolaetherhaltigen Schicht feine Krystallnadeln ausgeschieden. Diese werden mit der Pumpe abgesaugt, mit Wasser, dann mit etwas Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Sie sind in Aether und in heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol ein wenig, in Petrolaether unlöslich. Der Schmelzpunkt der nicht umkrystallisierten Verbindung ist kein konstanter; er schwankt je nach der Darstellung zwischen 127 ° und 140 °; es sind blaue Nadeln, aber auch der Farbenton schwankt. Bei jedem Umkrystallisieren werden die Krystalle blasser, und zugleich steigt der Schmelzpunkt; der höchste beobachtete Schmelzpunkt war 172 °.

I. 0,2080 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben
0,4877 gr. CO_2
und 0,1574 gr. H_2O

II. 0,1910 gr. Substanz gaben 17,3 ccm. Stickstoff bei 17 ° C.
und 744 mm. Druck.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{15}H_{24}.N_2O_3$
C	63,95 %	—	64,29 %
H	8,41 %		8,57 %
N	—	10,25 —	10,00 %
O	—	—	17,14 %
			100.00

Nitrosat.

Es wurde nach der Vorschrift von Wallach und Tuttle zur Darstellung des Caryophyllennitrosates (Ann. 279, S. 391) gearbeitet.

5 gr. Pappelsesquiterpen, 5 ccm. Amylnitrit und 8 ccm. Eisessig werden gemischt und durch eine Kältemischung gut gekühlt. In diese Mischung werden langsam und unter fortwährendem Umschütteln ein Gemisch aus je 5 ccm. konzentrierter Salpetersäure und Eisessig zugetropft. Noch während des Eintragens scheidet sich ein weisser, pulveriger Niederschlag aus. Hierauf werden 10 ccm. absoluten Alkohols zugegeben. Nachdem in der Kälte noch 2 Stunden stehen gelassen worden, wird der Niederschlag mit der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Wird die Substanz im Schmelzröhrchen erhitzt, so beginnt sie sich bei 150° gelblich zu färben. Bei 162—3° schmilzt sie unter Braunfärbung.

I. 0,2194 gr. Substanz ergaben 0,4924 gr. CO_2 und 0,1646 gr. H_2O

II. 0,1712 gr. Substanz ergaben 14,8 ccm. Stickstoff bei 738 mm. Druck und 15° C.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{24}.N_2O_4$
C	61,11	—	60,81
H	8,34	—	8,11
N	—	9,61	9,46
O	—	—	21,61
			100,00

Hydratation.

Wallach hat aus dem Caryophyllen durch zwölfstündiges Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure und Destillation des Reactionsproducts mit Wasserdampf einen krystallisierten Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ erhalten (Ann. 271, S. 285).

Das Pappelöl wurde nach derselben Methode behandelt. 200 gr. Eisessig, 4 gr. konzentrierter Schwefelsäure und 8 gr. Wasser wurden gemischt, 5 gr. Pappelterpen zugefügt und 12 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit, die sich tiefdunkel gefärbt hatte, wurde mit Wasserdampf destilliert. Zuerst gieng die Essigsäure über; das hierauf übergehende Oel wurde in mehreren Fraktionen aufgefangen. Keine der Fraktionen wies aber nach dem Verweilen in einer Kältemischung eine krystallinische Abscheidung auf.

Caryophyllen oder ein anderes Sesquiterpen, das sich wie Caryophyllen verhält, ist also im Pappelöl nicht vorhanden.

Es muss nun die Frage beantwortet werden: Lässt sich auf Grund dieser Ergebnisse das Sesquiterpen aus den Pappelknospen mit einem bekannten Sesquiterpen identifizieren? In der That finden wir, dass das aetherische Hopfenöl, über welches 1895 eine sehr sorgfältige Arbeit von Chapman publiziert worden ist (Journal of the chem. soc. 67, S. 54 u. 780), ein Sesquiterpen enthält, das zwei Aethylenbindungen

besitzt, und mit Brom und Chlorwasserstoff keine krystallisierenden Derivate giebt; es liefert aber ein Nitrosylchlorid-Additionsprodukt, ein Nitrosat und ein Nitrosit, welche gut krystallisiert erhalten werden können. Dieses Sesquiterpen nennt Chapman Humulen. Aus dem Nitrosochlorid erhielt er ein Nitrolpiperidin und ein Nitrolbenzylamin, die sich gleich verhalten und ziemlich denselben Schmelzpunkt aufweisen, wie die aus dem Pappelöl gewonnenen Derivate. Das Nitrosoderivat ist von Chapman nicht dargestellt worden. Ebenso erwähnt er nicht, ob er die Einwirkung von Anilin auf sein Nitrosochlorid untersucht hat.

Das Nitrosit hat Chapman in zwei isomeren Modifikationen erhalten, einer blauen, bei 120° schmelzenden, wie sie direkt aus dem Reactionsgemisch auskrystallisierte, und einer farblosen, bei 166—8° schmelzenden, die er aus ersterer durch öfteres Umkrystallisieren oder durch lange fortgesetztes Kochen mit Alkohol erzielte. Das Nitrosat aus Hopfenöl ist in Eigenschaften und Schmelzpunkt identisch mit dem von mir aus Pappelöl dargestellten Derivat. Chapman giebt ferner die Analysen der Chlorhydrate des Nitrolpiperidins und des Nitrolbenzylamins. Um einen vollständigen Vergleich durchzuführen, habe ich auch diese Salze aus Pappelsesquiterpen dargestellt.

Salzsaures Nitrolpiperidin.

Nitrolpiperidin (aus Pappelöl) wird in absolutem Aether gelöst und unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das salzsaure Salz der Base scheidet sich alsbald als weisser Niederschlag ab; derselbe wird abgesaugt, aus heissem Wasser umkrystallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1785 gr. der Substanz gaben 0,0735 gr. AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{24}.NO.NC_5H_{10}.HCl$
Cl	10,09 %	9,99 %

Salzsaures Nitrolbenzylamin.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die durch Eis gekühlte aetherische Lösung des Nitrolbenzylamins (aus Pappelöl) wurde ein Niederschlag erhalten, der aus dem salzsauren Salz der Base bestand. Er wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und getrocknet.

0,1734 gr. Substanz ergaben 0,0651 gr. AgCl

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{24}.NO.NH.CH_3C_6H_5.HCl$
Cl	9,27 %	9,40 %

Beide Salze sind demnach in Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit den von Chapman beschriebenen.

Ausserdem habe ich mit einem Präparat von Hopfenöl die Versuche Chapman's zum Teil wiederholt und dabei vollkommene Uebereinstimmung sowohl mit seinen Angaben, als auch mit meinen Erfahrungen am Pappelsesquiterpen gefunden.

Durch diese Resultate glaube ich den sichern Beweis erbracht zu haben, dass das Pappelknospenöl **Humulen** enthält.

Bei der Darstellung obiger Derivate war mir aufgefallen, dass die Ausbeuten durchwegs gering waren. Wiederholungen der Versuche mit Abänderungen in der Anordnung der Reactionen und in den Mengenverhältnissen der Substanzen liessen keine bessern Ausbeuten erzielen. Ich habe daher die Versuche in der Art wiederholt, dass ich jeweilen gleichzeitig einen Versuch mit Pappelöl und mit demselben Quantum der gleich hoch siedenden Fraction aus Hopfenöl unter absolut gleichen Bedingungen ausführte. Hiebei ergab sich aus einer grösseren Zahl von ziemlich übereinstimmenden Versuchen,

dass beim Sesquiterpen des Hopfenöls die Ausbeute an Nitrosochlorid und an Nitrosat zwei bis drei Mal, diejenige an Nitrosit viermal so gross war als beim Pappelöl.

Ferner hat sich bei der Nitrositgewinnung aus dem Hopfenöl schon nach einigen Stunden die Hauptmenge des Nitrosits abgeschieden. Wird von diesem ausgeschiedenen Nitrosit abfiltriert, so scheiden sich bis zum nächsten Tage weitere Nitrositkrystalle aus, die sich aber von den vorigen durch blassere Farbe und höheren Schmelzpunkt unterscheiden. Beim Pappelöl hatte sich aber erst nach einem Tage eine gewisse Menge der Substanz ausgeschieden, weil eben die Lösung verdünnter ist in Bezug auf das Nitrosit. Es erklärt sich nun auch hieraus, warum das blaue Nitrosit aus Pappelöl höher schmilzt als das Chapman'sche.

Dieses Ergebnis legt den Schluss nahe, dass das Pappelöl neben Humulen noch ein anderes Sesquiterpen enthält, aus welchem sich kein krystallisierendes Derivat erzielen lässt. Caryophyllen ist durch den negativen Ausfall des Hydratationsversuches ausgeschlossen. Cadinen kann in erheblicher Menge nicht vorhanden sein, denn das Dihydrochlorid des Cadinens kann leicht krystallisiert erhalten werden (Ogliaro, Gaz. chim. 5, S. 469; Wallach, Ann. 238, S. 80); übrigens giebt die Lösung des Pappelöls in Chloroform oder Eisessig beim Versetzen mit wenig Schwefelsäure nur eine rote Färbung, während nach Wallach (loco cit.) Cadinen hiebei eine intensive Grünfärbung annimmt, die bald in Blau und beim Erwärmen in Rot übergeht. Cedren und Cloven bilden zwar weder krystallisierte Chlorhydrate, noch durch Behandeln mit Schwefelsäure und Eisessig Alkohole. Ihre spezifischen Gewichte liegen aber höher; für Cedren ist $d_{15^0} = 0{,}9359$ (Chapman, Burgess, Proc. chem. soc. No. 168, S, 140) für Cloven $d_{18^0} = 0{,}930$ (Wallach, Ann. 271, S. 294), während für das Hopfensesquiterpen $d_{15^0/15^0} = 0{,}9001$ beträgt. Da nun beim Sesquiterpen aus dem Pappelöl der Wert für $d_{15^0/4^0} = 0{,}8926$ beträgt, so kann dasselbe nicht ein Gemisch aus Humulen mit Cedren oder Cloven sein.

Fester Körper aus Pappelöl.

Es erübrigt noch, den aus den hochsiedenden Anteilen des Pappelknospenöles isolierten festen Körper zu untersuchen. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurde derselbe gereinigt. Er war in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol, in Petrolaether und in Aether leicht löslich. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien trat weder Lösung noch Veränderung ein. Kaliumpermanganat wurde nicht entfärbt. Der Körper hat also ganz Paraffincharakter. In der That ergab die Analyse folgendes:

0,0803 gr. Substanz gaben 0,2487 gr. CO_2
und 0,1095 gr. H_2O,

C = 84,47 %
H = 15,15 %

99,62 %

was 2,15 Atomen H auf ein Atom C entspricht.

Die Substanz muss also die Formel $C_n H_{2n+2}$ haben, ist demnach ein Paraffin. Durch fractioniertes Auffangen beim Destillieren waren mehrere Anteile erhalten worden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren folgende Schmelzpunkte hatten:

53—54°, 57—58°, 62—63°, 67—68°.

Die Substanz besteht somit aus einem Gemenge mehrerer homologer Paraffine. Ihre Menge betrug ca. 0,4 % des Pappelöls.

Dieses Vorkommen von Paraffinen in ätherischen Oelen ist nichts sehr Seltenes. Das Chamillenöl ist bei niedriger Temperatur von butterartiger Konsistenz; dieses Erstarren wird durch ein bei 54° schmelzendes Paraffin veranlasst.

Das Stearopten des Rosenöls ist ein Gemenge homologer Paraffine. Auch in dem Oel der Blüten der bittern Orangen, ferner im Gaultheria-Oel (Wintergreen-Oel) und in den Arnicablüten sind Paraffine enthalten.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das aetherische Oel der Pappelknospen besteht im Wesentlichen aus einem **Sesquiterpen;** daneben findet sich ein Gemenge homologer **Paraffine** in kleiner Menge.

2. Das Pappelknospensesquiterpen giebt weder mit Brom, noch mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff krystallisierte Additionsprodukte. Sehr wohl charakterisiert und krystallisiert sind aber das Nitrosochlorid, das Nitrolpiperidin, das Nitrolbenzylamin, das Nitrosit, das Nitrosat.

Ein Nitrolanilin konnte nicht erhalten werden.

3. Durch alle diese Derivate lässt sich das Pappelknospensesquiterpen mit dem Humulen aus Hopfenöl identificieren.

	Pappelknospensesquiterpen		**Humulen (Chapman).**
Nitrosochlorid	Schmelzpunkt	164—70 °	164—5 °
Nitrolpiperidin	»	151—2 °	153 °
Nitrolbenzylamin	»	132 °	136 °
Nitrosat	»	162—3 °	162—3 °
Nitrosit blaue Modif.	»	127 °	120 °
Nitrosit farblose Modif.	»	172 °	166—68 °

4. Der Hauptunterschied besteht in der Drehung. Während nämlich dem Humulen nur eine sehr geringe Drehung zukommt, die Chapman Verunreinigungen zuschreibt, beträgt beim Pappelsesquiterpen $a_D = +10°48'$ bei 200 mm. Rohrlänge und 22 ° C.

5. Ein anderes der bekannten nud charakterisierten Sesquiterpene ausser Humulen ist in nachweisbarer Menge

nicht vorhanden; doch kann angenommen werden, dass das Pappelöl noch ein zweites Sesquiterpen enthält, das für sich entweder noch nicht bekannt oder noch nicht näher charakterisiert ist, und aus welchem sich keine krystallisierenden Derivate erzielen lassen.

6. Das Nitrosochlorid bot Anlass zum Studium weiterer Reaktionen, die an Terpenen bekannt, an Sequiterpenen noch noch nicht untersucht sind:

a) **Nitrosohumulen** $C_{15}H_{22}NOH$, aus Nitrosochlorid durch Salzsäureabspaltung als honigdicke Masse, bei 13 mm. Druck zwischen 185 und 195° siedend.

b. **Aminohumulen,** aus dem Nitrosohumulen durch Reduktion; dickes Oel. Das Chlorhydrat und dessen Platindoppelsalz sind darstellbar.